

## EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59178358  
PUBLICATION DATE : 09-10-84

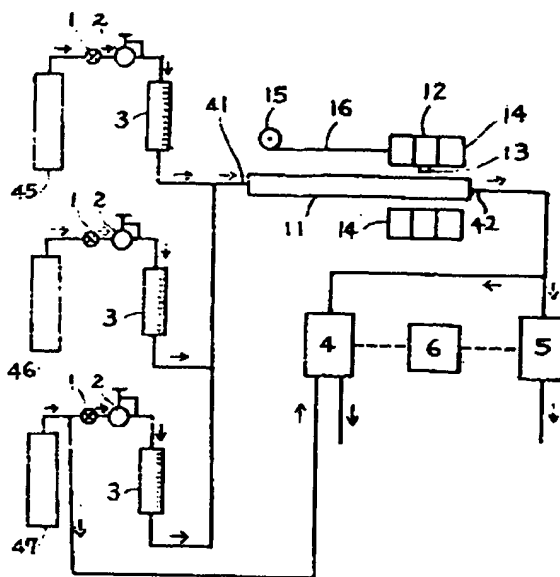
APPLICATION DATE : 29-03-83  
APPLICATION NUMBER : 58053106

APPLICANT : INOUE HIROYOSHI;

INVENTOR : KAKIGI HISASHI;

INT.CL. : G01N 31/00 G01N 33/00

TITLE : TESTER OF PERFORMANCE OF CATALYST



**ABSTRACT :** **PURPOSE:** To reduce the number of processes sharply by a method wherein granular catalysts having different compositions are filled up in a tube sequentially in the direction of the length of the tube, and the tube is heated, by a heater, selectively for each desired part thereof selected in the direction of the length of the tube, in a desired sequence.

**CONSTITUTION:** Desired quantities of gases of carbon monoxide, hydrogen and helium are sent from the respective gas reservoirs 45, 46 and 47 through a stop valve 1 and a flowmeter 3 and mixed, and then a mixture gas thus prepared is sent into a reaction tube 11. A gas flowing out of an outlet 42 is separated into flows running into a gas chromatograph 4 and a mass-spectrometer 5, and the gases thus separated are analyzed thereby respectively. The results of two analyses are recorded in a recorder 6 respectively. Meanwhile, a heater 12 for heating the reaction tube, which has a temperature detector 13 incorporated therein, moves sequentially while heating a part of the reaction tube in the direction of the length thereof from the outside thereof. By comparing the speed of this movement with the speed of feeding of recording paper in the recorder 6, the location of catalysts in the reaction tube and the catalytic effects thereof can be known.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—178358

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 31/00  
33/00

識別記号

庁内整理番号  
7621—2G  
7906—2G

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 触媒の性能試験装置

武蔵野市境南町 1—20—9

① 特 願 昭58—53106

⑯ 発 明 者 柿木寿

都城市年見町 4—11

② 出 願 昭58(1983)3月29日

⑰ 出 願 人 井上博愛

武蔵野市境南町 1—20—9

③ 発 明 者 井上博愛

明 細 書

1. 発明の名称

触媒の性能試験装置

2. 特許請求の範囲

粒状触媒を充填される管が、該管外から加熱器によって加熱され、該管内に所望の流体が流通させられ、該管からの流出物の特性が測定される触媒試験装置において、該管内には、組成の異なる粒状触媒が管の長さ方向に逐次的に充填され、且つ該加熱器による該管の加熱が、該管の長さ方向から選択された所望の一部分毎を、所望の順序で選択的に実施可能であることを特徴とする触媒の性能試験装置。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、粒状触媒（以下単に触媒という）の性能試験装置に関する。

現今化学工業等において、非常に多種類の触媒が、種々の化学反応の為に利用されているが、これらの触媒は、多くの研究開発努力の結果として、実用に至ったものである。周知の如く、触媒は、

多数の種類、無機化合物、有機化合物等の中から最適な有効成分（多くの場合に複数の有効成分が使用される）が選択され、更にこれら有効成分を担持せしめる為の担体が、多くの物質の中から選択され、更に両者の組み合わせのものにつき、最適な製造条件が検討された後に実用に至るものであって、その研究開発には、非常な労力を要するものである。

この発明は、上記の如き、触媒の研究開発における労力の節減を目的とした装置であって、その要旨は、反応管内部の長さ方向に、組成の異なる触媒を逐次的に充填し、この様に触媒の充填された反応管に原料流体を流通せしめつつ、且つ反応管からの流出流体を分析しつつ、該反応管触媒充填部の長さ方向の一部を外部から加熱して、反応管内部にある触媒のうちの加熱されている一部分のみを、動作状態となし、該反応管の被加熱部分を、移動せしめて組成の異なる触媒を逐次動作状態とし、反応管出口流体の分析結果から、組成が周知である触媒層各部分の性能を知る為の装置で

ある。

従来の方法化されている触媒の試験方法は、反応管内に一定量の試験用触媒を充填し、この触媒を反応管内から所望の温度に加熱しつつ、反応管内に原料流体を送送し、反応管を流出する流体を分析して、触媒の性能を知る方法である。この方法は、触媒の試験によつて、一種の触媒の性能試験、触媒の最適組成を定めるに、触媒の組成、触媒の担体等の組み合わせに、触媒の試験が必要である故、触媒の研究開発に、触媒の試験の回数が必要となる。この発明によつて、触媒の試験、大幅に簡便出来る。

まず第1図を用いて、この発明による触媒試験装置の原理を説明する。第1図において、11は組成の異なる触媒が充填された反応管である。この反応管には、原料流体入口41から生成流体出口42へと、原料流体が、流通せしめられている。一方この反応管の長さ方向の一部は、加熱器12によって所望の温度に加熱され、又加熱

器12はナット44に固定され、このナット44は、ネジ43に嵌合し、ネジ43をモーター10で回転させることにより、反応管の長さ方向に所望の速度で移動することが出来るようになっている。従つて、反応管中の触媒の一部、即ち加熱されている部分にある特定組成の触媒のみが、動作状態にあって、原料流体に反応を生起せしめることとなる。一方反応の結果は、生成流体出口42から流出する流体を、ガスクロマトグラフあるいは液体クロマトグラフ等周知の分析手段によつて分析測定することが出来る。従つて、触媒層の各部分が加熱されていた時刻帯における、出口流体の分析結果から、触媒層各部分の性能を知ることが出来る。この原理の方法により、反応管の長さ方向の何処に、どの組成の触媒が充填されていたのかを、あらかじめ知っておけば、生成流体の分析結果の時間的変化から、組成の異なる多種類の触媒の性能を一挙に知ることが出来る。

第2図は、上記原理を使用した、一酸化炭素と水素の反応の為の触媒試験装置の一例である。第

2図において、45、46および47は、それぞれ一酸化炭素、水素およびヘリウムのガス溜である。各ガスは、所望量が各ガス溜からそれぞれストップ弁1を経て取り出され、各ガスの流量は、それぞれ流量計3により測定される。この際のヘリウムガスは、希釈用ガスとして使用されるものである。上記の如く取り出された各ガスは、混合された後、反応管11に送り込まれる。出口42から流出するガスは、ガスクロマトグラフ4に流入する流れと、マススペクトロメータ5に流入する流れに分割され、それぞれ分析される。その際ヘリウムガスの一分流は、ガスクロマトグラフ用のキャリアーガスとして使用される。両分析の結果は、それぞれ記録計6に記録される。一方温度検知器13を内蔵する反応管加熱用加熱器12は、反応管の外部から反応管の長さ方向の一部を加熱しつつ、反応管の生成流体出口端近傍から原料流体入口端近傍までの間を、加熱器に結び付けられた鋼16を、モーター駆動の巻取器15で巻取ることにより逐次移動する。この移動の速度と

記録計6の記録用紙の送り速度を対比させることにより、反応管中のどの部分にあった触媒が、どのような触媒効果を示したかを知ることが出来る。

この発明においては、反応管のどの位置に、どの組成の触媒が充填されていたかを、あらかじめ知っておく必要があるが、この為には、周知の如き、別途製造された組成の異なる触媒の一定量づつを、立てた状態にある反応管に、逐次手作業充填する方法で、簡便に実施することが出来るが、後記の如き、この目的の為の専用装置によつて、この手作業を機械化することも出来る。又この触媒充填に際して、上記の如く、組成の異なる多種の触媒の一定量づつを、逐次的に充填する方法もあるが、これとは別に、組成が連続的に変化する触媒を逐次的に充填する方法もある。組成の異なる多種の触媒の一定量づつを、逐次的に充填する方法にあっては、反応管中における触媒組成の変更となる個所に、一定量の、例えば有効成分を含有しない担体、あるいは触媒作用の無い金属の如きものを充填して、加熱器によって加熱されてい

る部分にある触媒以外の触媒の効果を、減少あるいは除去することが出来る。これと同様の目的で、加熱器の上流側および／または下流側に、例えば空気を反応管の外部に吹付ける冷却器14を取り付けて、加熱器によって加熱されていない部分の触媒の冷却を速め、加熱器によって加熱されている触媒の効果のみを、より高い優先度で求めることが出来る。

又反応管の加熱部分の移動態様として、原料流体の入口端近傍から生成流体の出口端近傍に向って行なうか、その逆方向に行なうか、あるいはマイクロコンピューター等の援用により、順序不動に選択された反応管の各部分に、所望のプログラムに従って、加熱部分を移動せしめる等の選択を行なうことが出来る。しかし反応管の加熱されている部分における反応生成物が、より下流にある未試験触媒の性能を劣化させる場合もある故、加熱部分の移動態様の決定は、予備試験によって、この様な不都合の起らないことを確認した後に行なうのが良い。比較的に触媒の少ない移動態様と

して、加熱部分を流体の下流側から上流側に向けて移動する態様を挙げることが出来る。加熱器の移動速度は、一定速度の移動あるいは、反応管の特定部分を加熱する為に、所望の一定時間その部分において停止し、次に加熱すべき部分に移動する際には、急速に移動する等の移動様式を実施することが出来る。又移動速度は、原料流体の供給速度、触媒の性質、試験に使用する触媒の湿度等を考慮して、選択されるべきであるが、多くの場合、反応管の触媒の充填部分の長さ1mにつき、30分乃至2時間の時間内に、この触媒充填長の性能試験を完了することが出来る。上記の如き、反応管の加熱されるべき部分の移動は、反応管を固定して加熱器を移動させる方法と加熱器を固定して反応管を移動させる方法の二方法によって実施することが出来る。

上記の例は、反応管を水平に設置した例であるが、反応管を垂直に設置しても、同様な効果の得られることは、明らかである。この発明は、上記の如く設備された反応管の多数を、並列させて使

用することにより、省力効果を更に高めることが出来る。特に、多数の反応管を垂直に並列させて設置することは実験室の床面積の節減に効果的である。

尚試験に供する触媒の種類、如何により、所望の温度および所望組成のガスの存在下における触媒の予備的な熱処理あるいは性能試験の開始に先立つ、例えば水素ガスの如き還元性のガスによる触媒の還元等をあらかじめ行っておく必要のある場合もあり、これら点については、従来の方法と同様である。

第3図は、組成が異なる触媒を製造し、上記反応管に充填する為の装置の例である。この装置は、選択された担体に、二種の有効成分を担持させる場合の例である。第3図において、21は、担体の定置供給器、22は、供給された担体の導管である。この導管を通過した担体は、断面が浅いU字形であって、底部移動しつつあるリンドレスベルト23のU字溝内に落下し、この落下位置近傍に供給される、触媒に担持されるべき有効成分の

含有液を吸収する。この例における有効成分は、二種あって、その内の一種は、溜30に貯蔵されたマグネチックスター31によって攪拌されている。他の有効成分含有液は、溜32に貯蔵されている。溜32の有効成分含有液は、ポンプ29により逐次溜30に供給される。従って溜30内の有効成分の組成は、時間的に変化し、この組成変化のある溜30内の液がポンプ29によって、前記U字溝内の担体落下部近傍に供給され担体に吸収される。これら両有効成分含有液は、両液の供給量を独立的に制御可能なポンプにより、別々にベルト上に供給してもよい。かく有効成分を吸収した担体は、ベルトの移動に伴って移動し、加熱器を内蔵せる乾燥室26内に入り、乾燥される。乾燥室を出た乾燥担体は、触媒として排出シャート27を経て、底部付近に網を設置した反応管11内に落下充填される。一方ベルトは、次のベルト洗滌用水槽25において洗滌され、更にベルト乾燥室24において乾燥された後、再び、担体と有効成分含有液の供給位置に戻る。担体の供給は、

定量供給である故、ポンプ29による2種の有効成分含有液の供給量を、計画された時間表に従って、別々に調整すれば、2種の有効成分それぞれの含有量の異なる触媒の所望量づつを、所望の順序で反応管に充填することが出来る。有効成分の種類が、3種あるいはそれ以上使用される場合にあっても略同様である。

この発明に使用する触媒としては、球形あるいは不規則な形状の粒状担体に、有効成分を担持させたものが良い。この様な担体の例としては、アルミナボール、シリカゲルあるいは軽石の如きものがある。また有効成分としては、触媒として作用する可能性のある全ての化合物、金属、元素等を、水あるいは有機溶媒を使用した溶液あるいは懸濁液として使用することが出来る。触媒の製造装置における触媒の乾燥条件は、有効成分の性質によって決定されるが、余り高い温度は好ましくなく、100～250℃の範囲内から適当な温度を選択するのが良い。乾燥に必要な時間は、通常1時間以内で充分である。必要量の触媒が充填さ

れた反応管の触媒槽上部には、触媒の反応管外への流出を防止する為の例えば網を充填して、第2図に示された如く、触媒試験装置に組み込み、前記の如く、触媒の性能試験をすることが出来る。また、触媒の性能試験装置における加熱器の移動方法としては、前記のネジ方式以外に、紐、金属線あるいは鋼索等によって加熱器を引張る周知の方法等を使用することが出来る。

この発明の利点は、前記の通り、触媒の研究開発における労力を節減出来ることにあるが、この発明による装置の使用により、従来方法の半分以上の工数で、触媒の研究開発を行なうことが出来る。

#### 実施例

第3図に示した装置により、担体としての球状アルミナに、有効成分として鉄およびニッケルを連続的に異なる比率で担持せしめた触媒を製造して反応管に充填し、この触媒が充填された反応管を第2図の如くに組み付けて、一酸化炭素と水素を原料とした炭化水素の合成反応実験を実施した。

鉄およびニッケルは、それぞれ試薬特級の市販硝酸第2鉄および硝酸ニッケルを、イオン交換法による純水に溶解して、1モル/lの有効成分含有液2種を25mlづつそれぞれ作成し、硝酸ニッケル溶液を溜30に、硝酸第2鉄溶液を溜32にそれぞれ投入した。担体としては、直径3mmの乾燥済アルミナボールを使用した。担体供給装置として使用した電磁フィーダーにより、アルミナボールを55個/分の速度で導管22經由ベルト上に供給した。ベルトは、ゴム製の深さ5mmのU字形断面を有するものであって、このベルトを17cm/分の速度で周回させた。ポンプ29により溜32内の硝酸第2鉄溶液を溜30に移送しつつ、溜30内の液をベルト上に定量供給した。従ってベルト上には、初めのうちはニッケルの多い有効成分含有液が供給され、次第に硝酸第2鉄の多い液が供給されるようになる。その際溜30内において両液は、マグネチックスターラーにより完全に混合されるので、ベルト上に供給される液中のニッケルは指数関数的に減少し、鉄は指数関数的

に増加することになる。この様に供給された液を吸収した各担体粒は、ベルト上に載架されたまま、150℃に保持された乾燥室内を、2分間の間に通過し、この間に乾燥された。乾燥された触媒は、逐次、内径10mm、長さ1300mmのバイレックスガラス製反応管の中央部900mmにわたって充填された。上記の如く触媒の充填された反応管を、長さ1000mmの電気炉に挿入し、その内部に先づ空気を流しつつ340℃の温度における硝酸塩の熱分解を240分間実施し、次に水素を流しつつ370℃における還元を300分間実施した。これまでの操作により、反応管中の触媒には、約5重量%のニッケルおよび/または鉄が含まれることとなる。

上記によって触媒の還元が終了した反応管を、第2図の、触媒性能試験装置に組み込んだ。この装置の加熱器は、反応管の長さ80mmにわたる部分を、略均一に加熱出来る電熱器である。反応管に一酸化炭素23ml/分、水素70ml/分およびヘリウム20ml/分を略大気圧下に混合流通せし

めつつ、加熱器によって加熱される反応管の一部の温度を245℃に制御しつつ、加熱器を、4.3mm/分の一定速度で反応管の下流から上流に向けて移動し、その間に反応管から流出するガスを、熱伝導検知式のガスクロマトグラフおよび質量分析計を使用して分析した。分析の結果を、第4図に示した。第4図は、横軸に触媒中に含有されるニッケルおよび鉄の合計モル数に対するニッケルのモル%を、縦軸にエチレン、エタン、プロピレンおよびプロパンに転化された一酸化炭素の供給一酸化炭素に対するモル%を示す図である。この図において、曲線Aはエチレンに、Bはプロピレンに、Cはプロパンに、Dはエタンに転化された供給一酸化炭素のモル%をそれぞれ示している。この図から、触媒の組成の変化によって、各炭化水素の生成率が異なっていること、即ち触媒の性能を明瞭に知ることが出来る。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の原理を示す図、第2図は、触媒の性能試験装置の図、第3図は、触媒の製造

装置であって、何れも模式的概略図である。第4図は、実施例における反応生成ガスの分析結果を示す図である。

#### 記号

- 1・・・ストップ弁
- 2・・・流量調節弁
- 3・・・流量計
- 4・・・ガスクロマトグラフ装置
- 5・・・マススペクトロメーター
- 6・・・記録計
- 12・・・加熱器
- 13・・・温度検知器
- 14・・・冷却器
- 15・・・巻取機
- 16・・・箱
- 21・・・担体供給機
- 22・・・担体導管
- 23・・・ベルト
- 24・・・ベルト乾燥室
- 25・・・ベルト洗濯用水槽

26・・・乾燥室

27・・・排出シュート

29・・・ポンプ

30・・・有効成分含有液溜

31・・・マグネチックスタラー

32・・・有効成分含有液溜

41・・・原料流体入口

42・・・生成流体出口

43・・・ネジ

44・・・ナット

45・・・ガス溜

46・・・ガス溜

47・・・ガス溜

A・・・供給一酸化炭素のエチレンへの転化率

B・・・供給一酸化炭素のプロパンへの転化率

C・・・供給一酸化炭素のプロピレンへの転化率

D・・・供給一酸化炭素のエタンへの転化率

出願人 井 上 博 愛

図1

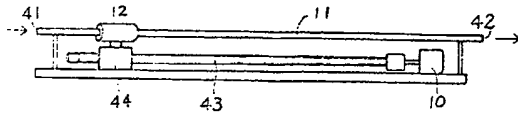


図2

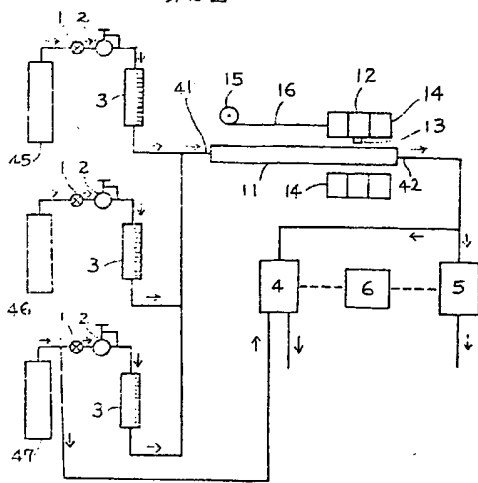


図3

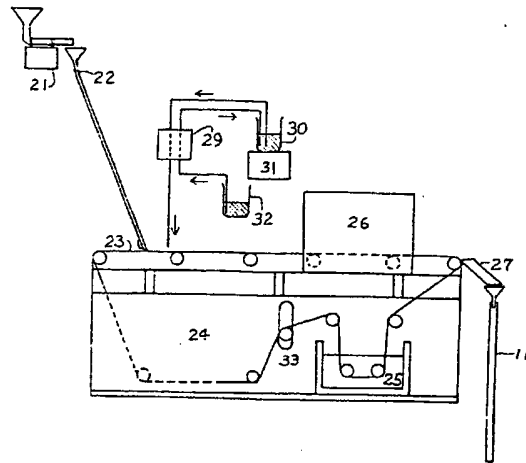
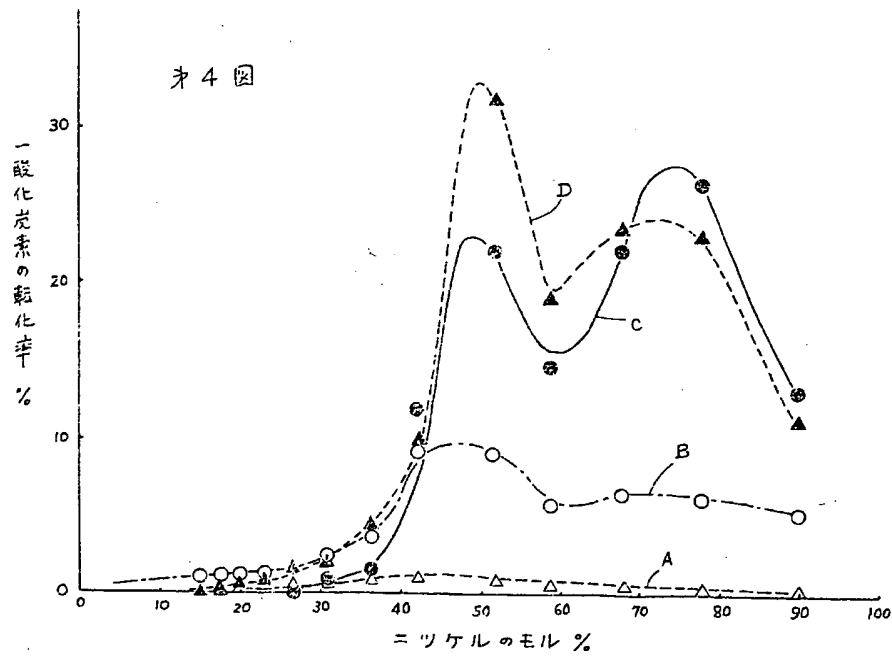


図4





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**